



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03028471.5

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

BEST AVAILABLE COPY



Anmeldung Nr:
Application no.: 03028471.5
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 12.12.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ferro Duo GmbH
Vulkanstrasse 54
47053 Duisburg
ALLEMAGNE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Hydraulisches Bindemittel

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

G04B/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

Bemerkungen:
Remarks:
Remarques:

The application was transferred from the above mentioned original applicant to:
Kehrmann, Alexander - Xanten/DE
The registration of the changes has taken effect on 06.07.2004

EPO - Munich
3
12 Dez. 2003

11.12.2003 XK/Mo

Ihr Zeichen: _____
Unser Zeichen: 13/42084-001

Ferro Duo GmbH
Vulkanstraße 54, D-47053 Duisburg

Hydraulisches Bindemittel

Die Erfindung betrifft ein hydraulisches Bindemittel mit dem Hauptbestandteil Zement, dem zur Chromatreduzierung Eisen(II)sulfat als Gemisch mit einem Trägermaterial zugegeben ist.

Zement kommt in der Baustoffindustrie als fein gemahlenes hydraulisches Bindemittel zur Herstellung von Beton, Mörtel, Betonsteinen und Fertigteilen zur Anwendung. Bei der Verarbeitung des Zements ist nachteilig, dass dieser aufgrund seines Chromatgehalts allergieauslösend für Hautekzeme wirken kann. ~~Hierbei ist insbesondere das lösliche Chromat die Ursache der~~ allergischen Reaktionen.

Bekannt ist es, Eisen(II)sulfat als Chromatreduzierer des im Zement in Spuren vorliegenden Chromat(VI) einzusetzen. Das Eisen(II)sulfat reduziert das lösliche Chrom(VI) in unlösliches Chrom(III). Hierdurch können gesundheitliche

Beeinträchtigungen vermieden werden. Der Einsatz von Eisen(II)sulfat als Zusatz im Zement zur Chromatreduzierung ist beispielsweise in der DE 197 44 035 A1 oder der EP 1 314 706 A2 beschrieben. Die gleiche Problematik wird behandelt in Manns, W.; Laskowski, Ch.: Eisen(II)sulfat als Zusatz zur Chromatreduzierung in BE-Z: Beton, H. 2/1999, S. 78-85.

Grundsätzlich ist festzustellen, dass die Reaktionsfähigkeit des Eisen(II)sulfats im Zement mit zunehmender Lagerungsdauer bzw. Alterung abnimmt. Die übliche Lagerungsfähigkeit von chromatarmem Zement beträgt drei bis maximal sechs Monate. Bei Überschreiten der Verfallszeit darf der Zement im Grunde genommen nicht mehr verwendet werden, weil der Chromatanteil im Zement dann über der gesetzlich zulässigen Norm von 2 ppm liegt.

Zu bemerken ist auch, dass sich der Einsatz von Eisen(II)sulfat, insbesondere wenn dieses aufwendig aufbereitet wird, bevor es dem Zement zugegeben wird, nachteilig auf die Kosten des hydraulischen Bindemittels auswirkt.

Der Erfindung liegt daher, ausgehend vom Stand der Technik, die Aufgabe zugrunde, ein anwendungstechnisch mindestens gleichwertiges, jedoch kostenmäßig günstigeres chromatarmes hydraulisches Bindemittel mit einer hohen Lagerungs- bzw. Alterungsbeständigkeit zu schaffen.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht nach der Erfindung in einem hydraulischen Bindemittel gemäß Patentanspruch 1.

Erfindungsgemäß kommt ein Chromatreduzierer zur Anwendung, welcher zwei Eisen(II)sulfat-Komponenten enthält. Die erste Komponente besteht aus Filtersalz aus der Titandioxidproduktion, dem ein mineralischer Säureregulator zugegeben ist. Die zweite Komponente ist Grünsalz.

Feuchtes Grünsalz fällt als Abfall oder Nebenprodukt bei verschiedenen industriellen Prozessen, beispielsweise der Titandioxidherstellung aus Titanerz, an. Bei der Titandioxidherstellung nach dem Sulfatverfahren wird das fein

gemahlene Titanerz mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen. Das im Erz enthaltene Eisendioxid reagiert zu Eisensulfat, das Titanerz zu Titansulfat. Die Abtrennung des Eisensulfats vom Titansulfat erfolgt durch Kristallisation. Aufgrund der höheren Wasserlöslichkeit kristallisiert das Eisensulfat zu grünem Eisen(II)sulfat aus und kann abgetrennt werden. Dieses sogenannte Grünsalz ist mithin ein Abfallprodukt der Titandioxidherstellung. Es ist in der Konsistenz feucht, besitzt jedoch die gleichen chemischen Eigenschaften, insbesondere was die Chromat(VI)-Reduzierung anbelangt, wie trockenes, gemahlenes und aufbereitetes Eisen(II)sulfat. Dabei ist Grünsalz wesentlich kostengünstiger. Gleiches gilt für Filtersalz aus der Titandioxidproduktion. Da dieses jedoch einen sehr hohen Anteil an Schwefelsäure enthält, wird das Filtersalz erfindungsgemäß im Säuregehalt reduziert. Hierzu kommt ein mineralischer Säureregulator zum Einsatz, der mit dem Filtersalz gemischt wird.

Vorzugsweise kommt als mineralischer Säureregulator gemahlener Kalkstein zur Anwendung, wie dies Patentanspruch 2 vorsieht. Dieser wird dem Filtersalz in einer Menge zwischen 3 Gew.% und 15 Gew.%, insbesondere zwischen 5 Gew.% und 15 Gew.%, zugegeben (Patentanspruch 3). Der gemahlene Kalkstein sollte hierbei eine Korngröße von 0 mm bis 2 mm besitzen.

Nach den Merkmalen von Patentanspruch 4 werden die 1. Eisen(II)sulfat-Komponente und die 2. Eisen(II)sulfat-Komponente in einem Verhältnis von 1:1 bis 1:5 gemischt. Zusätzlich wird ein inertes Trägermaterial zugegeben.

Durch die Mischung der 1. Eisen(II)sulfat-Komponente und der 2. Eisen(II)sulfat-Komponente und dem Trägermaterial erhält man ein rieselfähiges Produkt. Das Trägermaterial hat innerhalb der Mischung die Funktion der Trocknung und die eines Feuchtigkeitspuffers bzw. -regulators. Die Trocknungs- und Pufferwirkung des Trägermaterials gewährleistet eine optimale Einstellung der Mischung. Die Oxidation mit Luftsauerstoff wird vermieden ebenso wie ein Verklumpen. Eine aufwendige Aufbereitung oder

Trocknung des Grünsalzes/Filtersalzes vor dessen Verarbeitung ist nicht erforderlich. Die Feuchtigkeitsregulierung übernimmt das Trägermaterial.

Bei dem erfindungsgemäßen hydraulischen Bindemittel ist schädliches Chromat wirksam reduziert. Das Bindemittel besitzt eine hohe Lagerungs- und Alterungsbeständigkeit. Zudem ist es kostengünstig, da Eisen(II)sulfat-Komponenten aus industriellen Abprodukten verwendet werden.

Nach den Merkmalen von Patentanspruch 5 kann dem Gemisch aus Chromatreduzierer und Trägermaterial eine hydrophobe Substanz in Form von polymeren Alkoholen zugegeben werden. Diese Maßnahme trägt zur Erhöhung der Lagerstabilität des hydraulischen Bindemittels bei.

Die polymeren Alkohole werden dem Gemisch aus Chromatreduzierer, bestehen aus den zwei Eisen(II)sulfat-Komponenten und dem Trägermaterial, zugegeben. Die Zugabe des polymeren Alkohols führt dazu, dass insbesondere das Eisen(II)sulfat eine geringere Affinität zu Feuchtigkeit bzw. Wasser hat und es sich darin weniger löst bzw. weniger benetzen lässt. Das Eisen(II)sulfat wird quasi durch die polymeren Alkohole umhüllt, so dass deren Säurecharakter länger erhalten bleibt. Insbesondere wird so die Reaktion mit dem basischen Zement, welche zu einer Neutralisierung des Säureeffekts führen würde, verringert. Das Eisen(II)sulfat behält damit länger seine Reduktionseigenschaften für Chrom.

Vorteilhafterweise bestehen die polymeren Alkohole auf Kunststoff- oder Zellulose-Basis, insbesondere in körniger oder flüssiger Form, wie dies Patentanspruch 6 vorsieht. Als in der Praxis besonders gute hydrophobe Substanz wird ein Siloxan angesehen (Patentanspruch 7). Insbesondere ist ein niederviskoses Poly(methylhydrogen)siloxan mit Trimethylsilylendgruppen gut geeignet.

Vorteilhaft bei der Verwendung von Siloxan zur Hydrophobierung des Gemischs ist die schnelle Ausbildung des Silikonharz-Netzwerkes, die fehlende

Flüchtigkeit und die geringe Alkoholabgabe bei der Reduktion, so dass es auch bei stark saugender Umgebung eine gute Wirksamkeit aufweist.

Der Anteil der hydrophoben Substanz, also der polymeren Alkohole in dem Gemisch aus Chromatreduzierer und inertem Trägermaterial, liegt zweckmäßigerweise zwischen 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Gemisches.

Als inerte Trägermaterialien kommen feinkörnige oder pulverförmige Substrate mit großer Oberflächenstruktur zur Anwendung, die hydroskopische Eigenschaften aufweisen, also Feuchtigkeit aufnehmen und auch abgeben können. Wird dem Gemisch eine hydrophobe Substanz zugegeben, werden die hydrophoben Eigenschaften der polymeren Alkohole und die der hydroskopischen Eigenschaften des Trägermaterials kombiniert.

Als besonders gutes Trägermaterial wird gemäß Patentanspruch 8 ein Silicagel angesehen. Bei Silicagel, auch Kieselgel genannt, handelt es sich um eine festamorphe Kieselsäure, deren Einsatz als Adsorptionsmittel für Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten grundsätzlich bekannt ist. Es lässt sich mit verschiedenen Porendurchlässen herstellen. Silicagel absorbiert Feuchtigkeit auf seiner großen inneren Oberfläche, die bis zu 800 m²/g betragen kann.

Auch Tonerde, insbesondere Aktivtonerde, kann als Trägermaterial gemäß Patentanspruch 9 zum Einsatz gelangen. Aktivierte Tonerde ist aktiviertes Aluminiumoxid (Al₂O₃). Es handelt sich um ein natürliches Tonmineral (Bentonit) in bröseliger Form mit ähnlichen Adsorptionseigenschaften für Feuchtigkeit wie Silikagel.

In praktischen Versuchen hat sich herausgestellt, dass auch Trockensand mit einer Körnung zwischen 0,1 mm und 0,4 mm sehr gute Eigenschaften als Trägermaterial in der Mischung besitzt (Patentanspruch 10).

Ein weiteres alternatives Trägermaterial ist in Patentanspruch 11 aufgezeigt, denn auch Katalysatorstaub hat als Trägermaterial gute Eigenschaften. Hierbei handelt es sich insbesondere um Katalysatorstäube aus Claus-Prozessen, also aus Entschefelungsprozessen, insbesondere solchen in Erdöl- und Erdgasraffinerien. Diese werden innerhalb der Mischung als Trägermaterial eingesetzt. Auf diese Weise kann ein weiteres industrielles Abprodukt einer sinnvollen Weiterverarbeitung zugeführt werden. Auch Katalysatorstaub aus Claus-Prozessen zeichnet sich durch eine große innere Oberfläche und gutes Feuchtigkeitsadsorptionsvermögen aus.

Der Anteil an Trägermaterial bezogen auf die Menge Chromatreduzierer liegt gemäß den Merkmalen von Patentanspruch 12 zwischen 5 Gew.-% und 15 Gew.-%, insbesondere bei ca. 10 Gew.-%. In diesen Anteilen wird die Funktion des Trägermaterials als Feuchtigkeitspuffer bzw. -regulator zuverlässig erreicht.

Schließlich ist gemäß Patentanspruch 13 vorgesehen, dass das Gemisch aus Chromatreduzierer und Trägermaterial dem hydraulischen Bindemittel in einer Menge zwischen 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Zementmenge zugegeben wird. Hierdurch kann eine wirksame Reduktion des Chromatgehalts bis unterhalb der als gesundheitsbedenklich angesehenen Grenzwerte bewirkt werden.

Patentansprüche

1. Hydraulisches Bindemittel, welches Zement als Hauptbestandteil enthält, dem ein Gemisch aus einem Chromatreduzierer und einem Trägermaterial zugegeben ist, ~~dadurch gekennzeichnet~~, dass der Chromatreduzierer zwei Eisen(II)sulfat-Komponenten enthält, wobei die 1. Komponente aus Filtersalz aus der Titandioxidproduktion besteht, dem ein mineralischer Säureregulator zugegeben ist, und die 2. Komponente Grünsalz ist.
2. Hydraulisches Bindemittel nach Anspruch 1, ~~dadurch gekennzeichnet~~, dass der mineralische Säureregulator gemahlener Kalkstein ist.
3. Hydraulisches Bindemittel nach Anspruch 1 oder 2, ~~dadurch gekennzeichnet~~, dass der mineralische Säureregulator in einer Menge zwischen 3,0 Gew.-% und 18 Gew.-%, bezogen auf die Menge Filtersalz, zugegeben ist.
4. Hydraulisches Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, ~~dadurch gekennzeichnet~~, dass die 1. Komponente und die 2. Komponente in einem Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 5 gemischt sind.
5. Hydraulisches Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, ~~dadurch gekennzeichnet~~, dass dem Gemisch eine hydrophobe Substanz in Form von polymeren Alkoholen zugegeben ist.
6. Hydraulisches Bindemittel nach Anspruch 5, ~~dadurch gekennzeichnet~~, dass die polymeren Alkohole auf Kunststoff- oder Cellulose-Basis in körniger oder flüssiger Form bestehen.
7. Hydraulisches Bindemittel nach Anspruch 5 oder 6, ~~dadurch gekennzeichnet~~, dass die hydrophobe Substanz ein Siloxan ist.

8. Hydraulisches Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ein Silicagel ist.
9. Hydraulisches Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial eine Tonerde ist.
10. Hydraulisches Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ein Trockensand mit einer Körnung zwischen 0,1 mm und 0,4 mm ist.
11. Hydraulisches Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ein Katalysatorstaub ist.
12. Hydraulisches Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch Trägermaterial in einer Menge zwischen 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge Chromatreduzierer, enthält.
13. Hydraulisches Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch in einer Menge zwischen 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,2 Gew.-% bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Zementmenge, zugegeben ist.

Zusammenfassung

EPO - Munich
3

12. Dez. 2003

Die Erfindung betrifft ein hydraulisches Bindemittel mit dem Hauptbestandteil Zement, dem zur Chromatreduzierung ein Gemisch aus einem Chromatreduzierer und einem Trägermaterial zugegeben ist. Der Chromatreduzierer enthält zwei Eisen(II)sulfat-Komponenten, wobei die 1. Komponente aus Filtersalz aus der Titandioxidproduktion besteht, dem ein mineralischer Säureregulator, insbesondere gemahlender Kalkstein, zugegeben ist. Die 2. Komponente ist feuchtes Grünsalz. Das erfindungsgemäße hydraulische Bindemittel ist kostengünstig und weist Chromanteile auf, die deutlich unter der gesetzlich zulässigen Norm liegen.

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/014092

International filing date: 10 December 2004 (10.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: EP
Number: 03028471.5
Filing date: 12 December 2003 (12.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 09 February 2005 (09.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.